

Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi
Seri: A, Sayı: 2, Yıl: 2006, ISSN: 1302-7085, Sayfa: 156-174

KİMYASAL TERMOMEKANİK HAMUR YÖNTEMİ

Mehmet AKGÜL* Ayhan TOZLUOĞLU

D.Ü. Orman Fakültesi, DÜZCE
*akgulm@hotmail.com

ÖZET

Bu çalışmada Mekanik Hamur üretim yöntemlerinden CTMP (kimyasal termomekanik hamur) üzerinde durulmuş ve diğer mekanik hamur üretim yöntemleriyle karşılaştırılarak üstün yanlarından bahsedilmiştir. CTMP'nin diğer mekanik hamurlardan daha üstün fiziksel niteliklere sahip olması onun daha farklı kullanım alanlarında değerlendirilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca CTMP hamurlarının kullanım alanlarıyla ilgili genel bilgiler verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Mekanik Hamur Üretimi, CTMP, Sülfürleşme Kimyası, Kimyasal Ön İşlem, Lif ve Hamur Özellikleri.

THE CHEMI-THERMO-MECHANICAL PROCESS

ABSTRACT

In this study, one of the mechanical pulping method, CTMP was analyzed and compared with the other mechanical pulping method. The advantages of the CTMP process were discussed. Pulp produced with CTMP method having higher physical properties than others. This is advantage of CTMP that could be directed using in various purposes.

Keywords: Chemimechanical pulp, CTMP, Sulfonation Chemistry, Chemical pretreatment, Fiber and Pulp Properties.

1. GİRİŞ

Kâğıt hamurunun hazırlanması kısaca, lignoselülozik maddelerin mekanik, termal ve kimyasal yollarla lifler arası bağlantı kuvvetlerini zayıflatarak veya yok ederek liflerin serbest hale getirilmesidir şeklinde özetlenebilir (Kırcı, 2003).

Kâğıt, bitkisel liflerin özel aletlerde dövülmesi sonucu liflerin keçeleşmesi, saçaklanması, su emerek şişmesi ve mekanik etkiler sonucu kesilmesinden sonra süzgeç üzerinde oluşturulan safiyanın daha sonra kurutulması ve hidrojen bağlarının oluşumu sonucu belirli bir sağlamlık kazanan düzgün sayfa yapısıdır (Eroğlu, 1990).

Mekanik hamur üretimi, liflendiricilerle oduna mekanik enerji uygulayarak kimyasal yapıya fazlaca müdahale etmeden lifleri serbest hale getirme işlemidir (Eroğlu, 1990).

2. KİMYASAL MEKANİK HAMURUN TARİHÇESİ

İlk kimyasal mekanik hamur üretimi 1950-1960'larda başlamıştır. Kimyasal hamur üretimi, mekanik hamur yöntemiyle sert ağaçlardan başarılı üretim sağlanamaması sonucu baskı kağıdı üretimi için amaçlanmıştır. Fakat hamurun bu çeşit için üretimi istenilen sonucu vermemiştir. Kimyasal mekanik hamur üretimindeki ilerleme 1970'ler boyunca devam etmiştir. Bu hızlı gelişme

termomekanik hamur üretim teknolojisindeki ilerlemenin bir sonucudur. Kimyasal mekanik hamur üretiminde uygulanan yöntemlerden biri de liflendirmedir. Dolayısıyla termomekanik hamur üretimindeki tüm gelişmeler kimyasal mekanik hamurda da kullanılmıştır. Bu hızlı büyüme 1970 ve 1980'lerin sonlarına doğru yumuşak ağaçlardan CTMP yöntemiyle hamur elde edilmesiyle sonuçlanmıştır (Gullichsen vd., 1999).

Kanada'da 1970'lerde sülfite yönteminin yerini alabilecek ve gazete kağıdı üretimine katkı sağlayabilecek olan kimyasal mekanik hamur üretiminde önemli gelişmeler yaşanmıştır. Bu gelişmeler CTMP yöntemine nazaran daha yüksek dozda kimyasalla muamele etme ve bu muamele süresini artırma işlemidir. Bu yöntem ise hem yumuşak ağaçlara hem de sert ağaçlara uygulanabilen, kimyasal mekanik hamur üretimi (CMP) olarak bilinmektedir (Gullichsen vd., 1999).

3. KİMYASAL MEKANİK HAMUR ÜRETİMİ

Kimyasal Mekanik Hamur üretimi odunu liflendirmek ve kağıt özelliklerini geliştirmek için gerekli olan mekanik liflendirmeyi ve kimyasal muameleyi kapsamaktadır. Kimyasal mekanik hamur üretiminde ürün miktarı %80–95 arasında değişmektedir. Kimyasal mekanik hamurlar iki kategoride incelenebilir (Gullichsen vd., 1999):

- Kimyasal Termo Mekanik Hamur üretimi (CTMP-Chemithermomechanical Pulp-) yönteminde basınç altında liflendirme söz konusudur. Nispeten düşük dozda kimyasal uygulanır. Verim miktarı %90'ın üzerindedir.
- Kimyasal Mekanik Hamur Üretimi (CMP-Chemimechanical Pulp-) yönteminde ise atmosferik basınç altında liflendirme yapılır. Kimyasal muamele CTMP'ye göre çok daha fazladır. Verim miktarı %90'ın altındadır. Ayrıca kimyasal mekanik yöntemle üretilen hamurların genel adıdır.

4. KİMYASAL MEKANİK HAMUR ÜRETİMİNDE FARKLI MODİFİKASYONLAR

4.1. Yöntemde kimyasal muamelenin yeri ve önemi

Kimyasal muamele mekanik hamur üretim yöntemlerinde değişik pozisyonlarda eklenebilir (Gullichsen vd., 1999).

Ön muamele işlemi hamur özelliklerinin modifiye edilmesinde en önemli etkidir. Çünkü bu muamele çeşidi birincil liflendirme üzerinde bir etkiye sahiptir. Bu en genel kimyasal mekanik hamur üretim metodudur. Normalde kimyasal mekanik hamur alternatif yöntemleri içermektedir. Bu yöntemler:

- CTMP- Kimyasal Termo Mekanik hamur üretimi-Chemithermomechanical Pulp-düşük dozda kimyasalla muamele etme ve basınçlı liflendirme.
- BCTMP-Ağartılmış CTMP-Bleached CTMP.
- CMP- Kimyasal Mekanik Hamur Üretimi- Chemimechanical Pulp-yüksek dozda kimyasalla muamele.
- BCMP-Ağartılmış CMP- Bleached CMP.
- CRMP-Kimyasal Rafinör Mekanik Hamur-Chemi Refiner Mechanical Pulp-düşük dozda kimyasalla muamele etme ve atmosferik basınçta liflendirme.

Rafinör muamelesi: Birincil liflendirme kademesinde sülfite yöntemiyle odun hamuru elde edilirken arta kalan siyah eriyiğin ilavesiyle hamurda TMP (Termo Mekanik Hamur üretimi-Thermomechanical Pulp) ve CTMP hamur özelliklerinin bazı kombinasyonları oluşabilir (Gullichsen vd., 1999).

- DWS-Sülfonlama yöntemi (su ile seyreltme)-Dilution water sulfonation process.

Interstage muamele(liflendirme kademeleri arasında uygulanan muamele): İki kademeli liflendirme yöntemlerinde, kaba hamur kimyasal olarak modifiye edilebilir. Bu yöntem interstage (basamaklar arası) muamele olarak adlandırılır. Bahsedilen yöntem şu kavramlardan oluşur:

- OPCO-Ontario Kağıt Şirketi tarafından geliştirilmiş olan bir yöntemdir.

- TMCP-Termo Mekanik Kimyasal Hamur-Thermo Mechanical Chemical Pulp

Ön muamele işlemi tüm mekanik hamur çeşitleri ile kombine olarak uygulanabilir. Örneğin hem liflendirme işleminde hem de öğütme işleminde uygulanabilmektedir. Fakat böylesine bir işlem liflerin odundan ayrılıp serbest hale geçmesi üzerinde bir etkiye sahip olmadığından lif ve hamur özellikleri üzerindeki etkisi sınırlıdır (Gullichsen vd., 1999).

Reject (atık) veya uzun liflerin muamelesi bir interstage muameledir. Fakat buradaki atıklar liflendirme atıklarından önce, eleme atıkları olarak ifade edilir. Bu yöntem hem öğütme, hem de liflendirme işlemlerinde uygulanabilir. Bu yöntem için belirtilen kavramlar ise şunlardır:

- LFCMP-Uzun liflerden üretilen CMP-Long Fiber CMP
- CTLF-Kimyasalla işleme sokulmuş uzun lifler-Chemically Treated Long Fibers
- SLF-Sülfonlanmış Uzun Lifler-Sulfonated Long Fiber
- G-CTMP-Taş Mekanik CTMP-Groundwood CTMP
- CTMP_R-Atıklardan üretilen CTMP-Reject CTMP

4.2. Kimyasal Muamelenin Şekli

Kimyasal mekanik hamurlar, farklı kimyasallar ve farklı mekanik liflendirme işlemleriyle üretilebilirler. Kimyasalların büyük bir miktarı kimyasal modifikasyon aşaması için önerilmiştir (Gullichsen vd., 1999). Yumuşak odun hamurlarında sodyum sülfite üstün olan bir kimyasaldır. Sert odun hamurlarında ise sodyum hidroksit ve/veya sodyum sülfite genel kimyasallardır. Alkaline hidrojen peroksit bazı özel yöntemlerde kullanılabilir.

- APMP-Alkaline Peroksit Mekanik Hamur-Alkaline Peroxide Mechanical Pulp
- APTMPTM- Alkaline Peroksit Termo Mekanik Hamur- Alkaline Peroxide ThermoMechanical Pulp
- APP/BCTMP - Alkaline Peroksit ile Ağartılmış Kimyasal Termo Mekanik Hamur - Alkaline Peroxide Bleached Chemi Thermo Mechanical Pulp

Sülfite bazlı kimyasal mekanik yöntemlerde uygulanan kimyasal doz %1-3'lardan %10-20'lere kadar değişmektedir. CTMP üretiminde daha düşük dozda

sülfite kullanımı söz konusudur. CMP yönteminde ise daha yüksek dozlarda sülfite kullanımı söz konusudur. CMP üretiminde spesifik hamurlar için kullanılan diğer ifadeler ise şunlardır(Gullichsen vd., 1999):

- SCMP-Sülfonlanmış kimyasal mekanik hamur-Sulfite or Sulfonated ChemiMechanical Pulp
- UHY,UHYS,UHYS-Oldukça yüksek verimli sülfite hamurları- Ultra High-Yield Sulfite Pulp
- VHY,VHYS,VHYS-Çok yüksek verimli sülfite hamurları-Very High -Yield Sulfite Pulp

5.KİMYASAL MEKANİK YÖNTEMLERDE DELİGNİFİKASYON KİMYASI

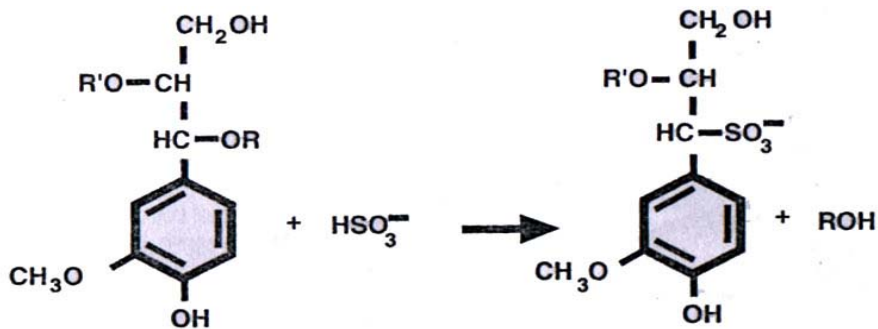
5.1. Sülfürleşme (Sülfonlama) Kimyası

Odun kimyasal olarak değişik yollarla modifiye edilebilir. Bu durum, lif özelliklerini değiştirebileceği gibi, liflendirme işlemini de etkilemektedir. Sülfonat ve karboksilik gruplar hidrofilik olduğundan bunların ilavesiyle ligninin şişerek yumuşama kabiliyeti artmaktadır. Ayrıca deasetilasyon, hidroliz, kısmi çözünme vs. yoluyla karbonhidratlar kimyasal olarak modifiye edilebilirler. Sülfite hamurlarında düşük ürün miktarını kavrama amacıyla birçok araştırma yürütülmektedir. Şekil 1’de sülfonat gruplarının ligninle olan reaksiyonu gösterilmektedir (Gullichsen vd., 1999).

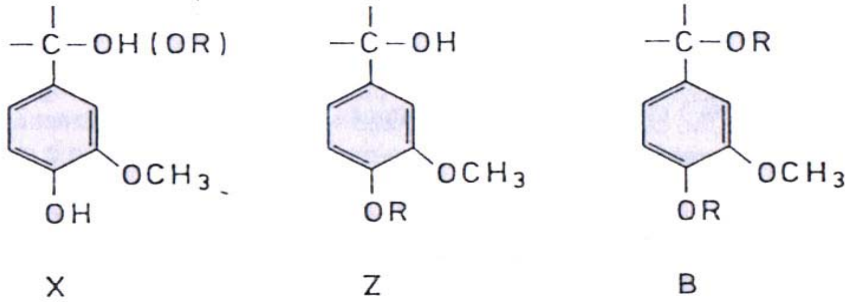
Lignindeki reaktif gruplar B, X ve Z şeklinde gruplara bölünebilir (Şekil 2). B tipindeki gruplar pH 1–2 arasında sülfonlanırken, X ve Z tipindeki gruplar pH 4–9 arasında sülfonlanabilmektedir (Gullichsen vd., 1999).

Kimyasal mekanik yöntemlerde sülfite ile muamele sırasında pH 1-2’den daha yüksektir ki, bu durumda X ve Z tipindeki gruplar sülfonlanır. Bir lignin yapısının sülfite pişirme çözeltisi içinde çözünmesi için lignin molekülünü oluşturan fenil propan birimlerinin en az 1/3’ünün sülfonlanması gerekir (Gullichsen vd., 1999).

Lakin yüksek sülfonlama seviyelerinde lignin çözünmeye başlar. Pratik operasyonlarda maksimum kazanılabilir sülfonat içeriği biraz daha düşüktür (%2,1–2,2).



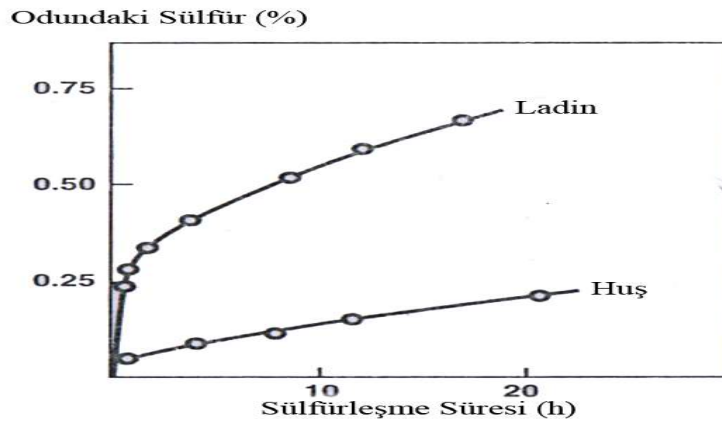
Şekil 1. Sülfonat gruplarının ligninle olan reaksiyonu (Gullichsen vd., 1999).



Şekil 2. Uygun koşullar altında sülfonlanabilen lignindeki farklı temel gruplar (Gullichsen vd., 1999).

Sert ağaçlar yumuşak ağaçlardan daha az lignin içerir ki, bu durum kazanılabilir sülfonat içeriğini sınırlar. Buna ek olarak sert ağaçlardaki ligninin yapısı yumuşak ağaçlardaki ligninin yapısından farklıdır. Bu durum ise sülfonlama reaksiyonlarını çok daha fazla sınırlamaktadır. Şekil 3'de yumuşak ağaç ve sert ağaç türleri arasındaki genel farklılıklara bağlı olarak, Ladin ve Huş için sülfonlama oranlarındaki farklılıklar gösterilmiştir (Gullichsen vd., 1999).

Sert ağaçlardan kimyasal mekanik hamur üretiminde yalnızca lignini modifiye etmek önemli değildir. Mümkün olabildiğince daha iyi hamur özellikleri isteniyorsa karbonhidratlarında modifikasyonu önem taşır (Gullichsen vd., 1999). Yumuşak alkali muamelesiyle bazı sert ağaç hemiselülozları degradasyona karşı stabilize olur. Çünkü asetil grupları kısmen parçalanır. Böylesine bir yumuşak alkali muamelesi direnç özelliklerini mümkün olabildiğince artırır. Çünkü liflerde eş zamanlı bir kopma olmaksızın hücre çeperi fibrillenir. Bununla birlikte ligninin sülfonlanması onun daha hidrofilik olmasını gerektirir. Böylece lignini yumuşatmak daha da kolaylaşır. Sülfonlama reaksiyonu düşük pH değerlerinde daha hızlı ilerler; fakat bu durumda çok daha fazla lignin ve karbonhidrat çözünmesi söz konusudur. Diğer taraftan daha yüksek pH değerlerinden kaçınmak



Şekil 3. Ladin ve Huş için sülfürleşme oranlarındaki farklılıkların karşılaştırılması (Gullichsen vd., 1999).

gerekir. Çünkü bu durumda karbonhidratların eş zamanlı çözünmesi ve ayrıca liflerin üzerine ligninin çökmesi sonucu daha esmer renkli hamurlar elde edilir. Bu sırada daha yavaş bir sülfürleşme de söz konusudur (Gullichsen vd., 1999).

Sonuç olarak sert ağaçlar iki aşamada muamele edilmelidir. Birinci aşamada hidroksitle, daha sonra ise oksidasyon ve alkali degradasyonuna karşı koyma amacıyla defibrasyon süresince sülfite ile muamele edilmelidir. Bu nedenle ticari uygulamalarda bu iki aşama kombine bir şekilde kullanılır (Gullichsen vd., 1999).

Sülfite muamelesinin etkisi hamurun sülfonat içeriğine bakılarak da takip edilebilir. Hamur içerisindeki sülfür içeriğine gravimetrik olarak karar vererek bu etki çok daha iyi anlaşılabilir (Gullichsen vd., 1999). Sülfonat gruplarının miktarını saptamada elverişli olan bir diğer metot da konduktometrik titrasyondur. Örneklerdeki tüm sülfürün sülfonat grupları olduğu düşünülerek şöyle bir hesaplama yapılabilir:

Sülfonat gruplarının yoğunluğu = $2,5 \times$ sülfürün yoğunluğu.

5.2. Sülfonat içeriği üzerinde yöntem değişkenlerinin etkisi

Odun yongaları mekanik işleme maruz kaldığı durumda, ön muamele koşulları uygun bir sülfonlama derecesi sağlayacak şekilde seçilmek zorundadır. Bu yüzden CTMP yönteminde % 0,25–0,75 sülfonat içeriğinde, CMP yönteminde ise % 1–2 sülfonat içeriğinde çalışılır (Engstrand vd., 1985).

Şekil 4 sülfürleşme derecesi üzerindeki ön muamele koşullarının etkisini göstermektedir. Sülfitin miktarı, ya da daha doğru bir ifadeyle sülfite konsantrasyonu bu muamelenin sonucunu etkiler. CTMP yönteminde sülfite miktarının yaklaşık % 2’den % 4’e çıkması veya buna uygun olarak sülfite konsantrasyonunun 10 g/l’den 20 g/l’ye çıkması sülfonat içeriğini % 40’lara kadar artırır (Engstrand vd., 1985).

CTMP yöntemi normalde daha düşük alkali koşullarda işler. pH 8 seviyelerinde iken daha yüksek pH seviyelerine nazaran operasyon daha yüksek sülfonat içeriğinde sonuçlanır. Muamelelerde daha sıklıkla sodyum sülfite (Na_2SO_3) kullanılır ve operasyon pH yaklaşık 10 seviyelerinde iken gerçekleşir. pH derecesi ön muamele süresince 8 seviyelerine düşerek optimuma ulaşır (Engstrand vd., 1985).

Artan sıcaklık reaksiyonu hızlandırır ve sülfürleşme 70°C ile karşılaştırıldığında 130°C ’de oluşursa, sülfürleşme derecesi iki kat artar. Artan sıcaklık sülfürleşme derecesini artırırken, daha yüksek sıcaklıklar ürün miktarının azalmasına sebebiyet verecektir. CTMP üretimindeki kimyasal muamele 120°C - 135°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir (Engstrand vd., 1985).

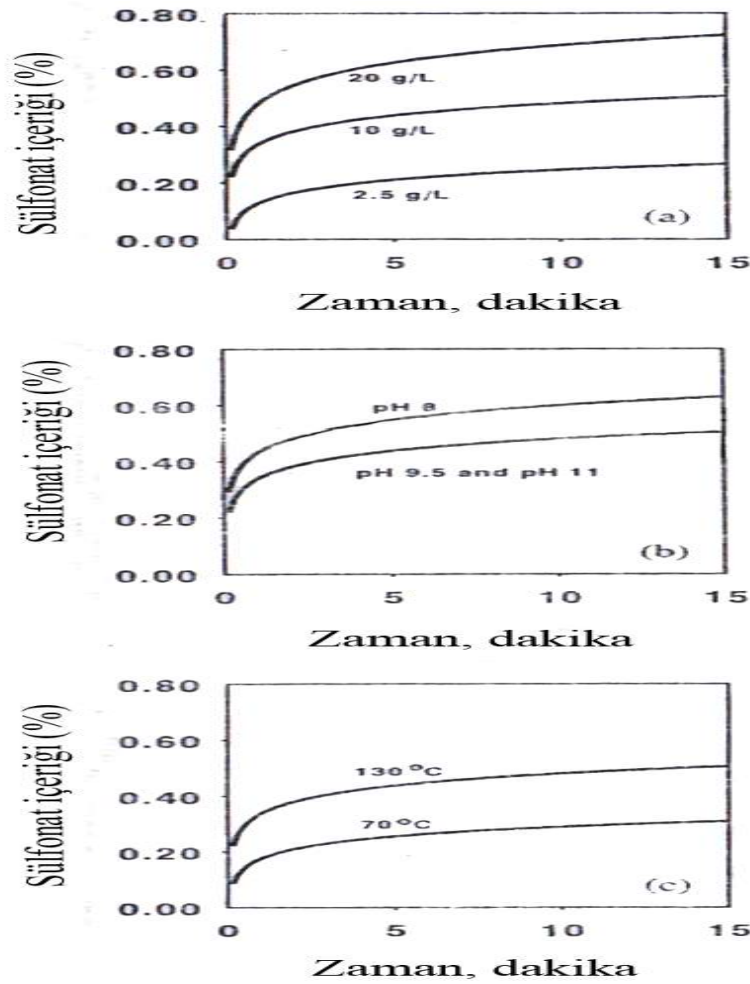
Birinci aşamada sülfonat içeriğindeki çok hızlı artış Şekil 5’te görülmektedir. 15 dakikada yaklaşık olarak % 75 olarak gerçekleştirilen sülfürleşme olayının tamamı birinci dakikada gerçekleşmektedir. Birinci aşamadaki bu hızlı artış ligninde X tipindeki gruplardan kaynaklanmaktadır. Bu hızlı ilk aşamadan sonra dahi, işleme devam edilirse sülfürleşme derecesi artmaya devam eder. Örneğin pH 9,5 ve sıcaklık 130°C ’de iken muamele süresi 3 dakikadan 100 dakikaya artırılabilecek olursa sülfürleşme derecesi % 0,4’den yaklaşık % 0,8’e doğru artar. Muamelenin nispeten

2–10 dakika gibi kısa sürdüğü uygulamaların bir sonucu olan yavaş sülfürleşme fazı CTMP yöntemlerinde tercih edilmez (Engstrand vd., 1985).

6. MEKANİK İŞLEMLER

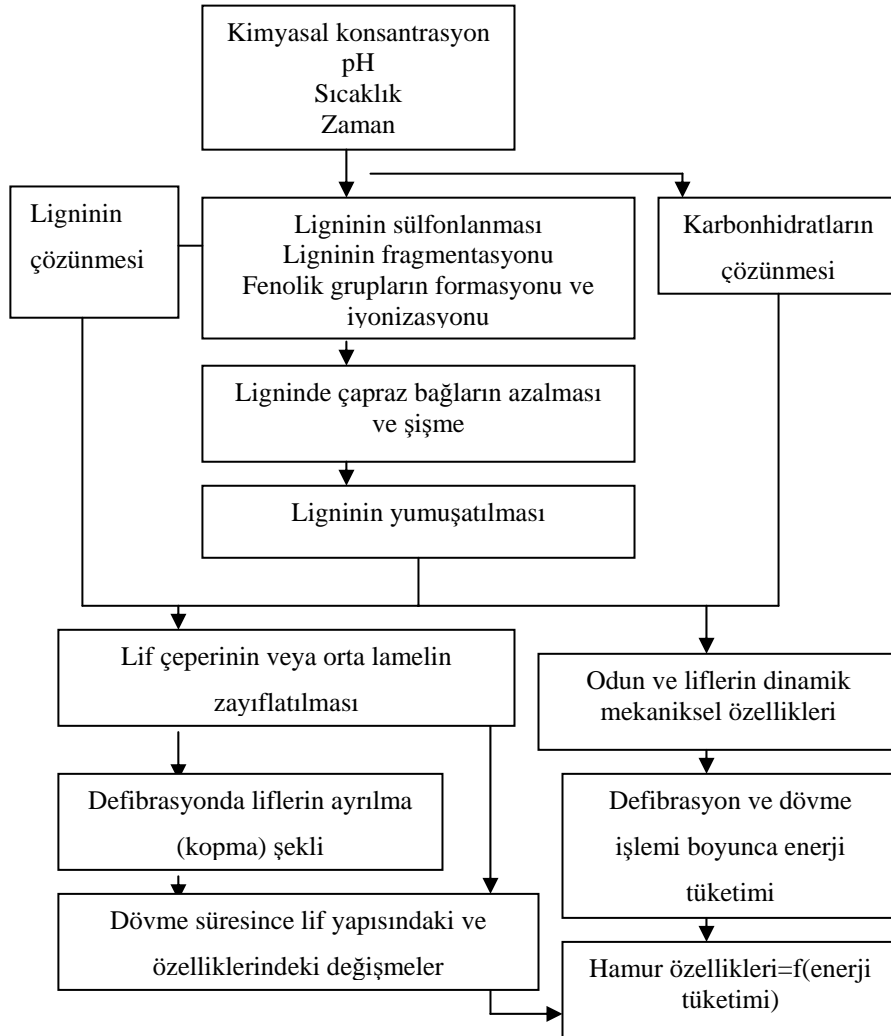
Sülfite ve odun arasındaki reaksiyonlar odunu yumuşatmayı, defibrasyonu ve liflendirmeyi etkilemektedir. Şekil 5'te odunun yumuşatılması, defibrasyon ve liflendirme üzerine sülfite ile muamelenin etki mekanizması gösterilmektedir (Vikström vd., 1981).

Sülfite ile lignin arasındaki reaksiyonlar ligninin yumuşamasına neden olur ki, böylece odun ve liflerin mekanik özellikleri değişime uğrar. Bu durum mekanik işlemlerde enerji tüketimini azaltır (Vikström vd., 1981).



Şekil 4. Değişik koşullar altında odunda sülfürleşme derecesi (13): (a) 130 °C ve pH 9,5. Değişken: Na_2SO_3 konsantrasyonu; (b) 130 °C ve 10 g/l Na_2SO_3 . Değişken: pH; (c) 10 g/l Na_2SO_3 ve pH 9,5. Değişken: sıcaklık (Gullichsen vd., 1999).

KİMYASAL TERMOMEKANİK HAMUR YÖNTEMİ



Şekil 5. Odunun yumuşatılması, defibrasyon ve liflendirme üzerine sülfite muamelenin etki mekanizması (Vikström vd., 1981).

Ligninin yumuşatılması ile birlikte bazı lignin ve karbonhidratların çözünmesi orta lameli zayıflatır ve lif çeperini daha kuvvetli ve daha az kırılabilir yapar. Bu durum defibrasyonda liflerin kopma şeklini değiştirebilir ve mekanik işlemlerde daha ileri liflendirme aşamaları sırasında lif özelliklerinin geliştirilmesini etkileyebilir (Vikström vd., 1981).

6.1. Kimyasalla muamele edilmiş odun liflerinin dinamik mekanik özellikleri

Kimyasal muamele odun özelliklerini değiştirir ki, bu da mekanik işlemlerde optimum koşulları değiştirebilir. Bazı araştırmacılar rafinör içindeki sıcaklığın daha iyi seçilmesi gerektiğini düşünürler ki, böylece iç sürtünmenin maksimuma ulaşacağına inanırlar. Buna bağlı olarak da uygulanan enerjinin maksimum

miktarının odun tarafından absorbe edilebileceğini düşünürler. Bu ilişki şu şekilde ifade edilebilir (Gullichsen vd., 1999):

$$E_a/E_e = \lambda / (1 + \lambda/2) \quad \text{burada; } E_a = \text{Lifler tarafından absorbe edilen enerji}$$

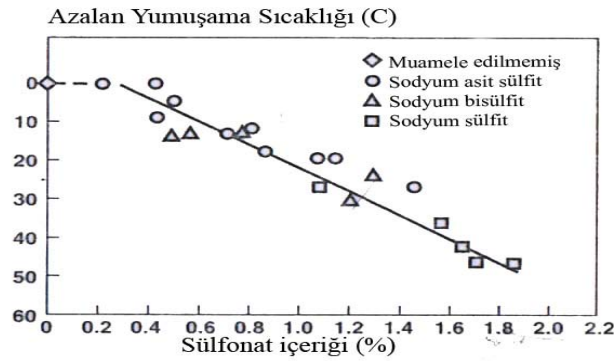
$$E_e = \text{Rafinörün tükettiği enerji}$$

$$\lambda = \text{Odun ve liflerin iç sürtünmesi}$$

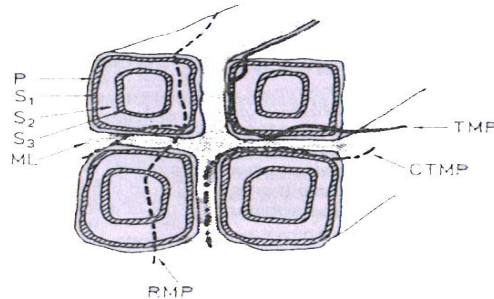
İç sürtünme maksimuma ulaştığında sülfürleşme sıcaklığı düşer (Gullichsen vd., 1999). Kullanılan sülfite sıvısının çeşidi ne olursa olsun yumuşama sıcaklığının düşmesi sülfürleşme derecesinin önemli bir fonksiyonu olarak görülmektedir. (Şekil 6). Bu yüzden daha fazla sülfonlanmış odun, muamele edilmemiş oduna nazaran daha düşük sıcaklıklarda liflendirilebilir (Giertz, 1977).

6.2. Defibrasyonda liflerin ayrılma (kopma) şekli

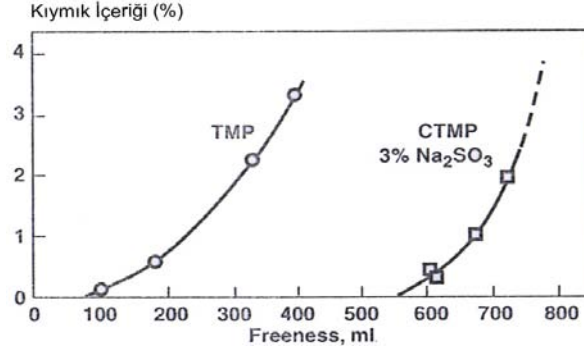
Lif çeperi ve orta lamelin zayıflatılması defibrasyonda liflerin kopma şeklini değiştirir. Orta lamel ve primer çeperde daha fazla kopma oluşur (Şekil 7). Bunun sonucunda daha fazla miktarda uzun, zarar görmemiş lifler elde edilir. Lignin üzerinde sülfite muamelesinin yumuşatma etkisi nedeniyle, saf mekanik hamur üretimiyle karşılaştırıldığında daha az odun materyali küçük lif haline dönüşür. Tamamen saf olan mekanik hamur üretiminde şekil 8’de RMP için gösterildiği gibi hücre duvarında çatlaklar oluşur ki, bunun sonucunda lifler serbest hale gelir. Kıymıkların miktarını ve büyüklüğünü azaltmak için mekanik hamurlar nispeten düşük serbestlik değerlerinde (freeness) liflendirilmelidir (Şekil 8).



Şekil 6. Ladin’de sülfürleşme derecesinin bir fonksiyonu olarak yumuşama sıcaklığının azalması (Gullichsen vd., 1999).



Şekil 7. Farklı hamur üretim yöntemlerinde liflerin kopma şekli. P primer çeper; S₁, S₂, S₃ sekonder çeper ve ML orta lameldir (Akerlund vd., 1984).



Şekil 8. Kimyasal Termo Mekanik Hamur (CTMP) ve Termo Mekanik hamur (TMP) hamur üretiminde hamurun serbestlik derecesinin bir fonksiyonu olarak kıymık içeriğinin geliştirilmesi (Gullichsen vd., 1999).

Kimyasal hamur üretiminde ise daha farklı olarak yüksek serbestlik değerlerinde düşük miktarlarda kıymık elde edilir. Bu yüzden bu hamurlar yüksek serbestlik değerlerinde kullanılabilirler. Diğer taraftan kimyasal mekanik hamur lifleri daha ileri liflendirmeye önemli derecede değişikliğe uğratılabilirler. Böylece hamur özellikleri değiştirilerek farklı son kullanım yerlerinde istenilen özellikler sağlanmış olacaktır (Gullichsen vd., 1999).

7. YÖNTEMİN DİZAYNI ve ÇALIŞMASI

7.1. Genel plan

Kimyasal mekanik hamur üretiminin genel dizaynı Şekil 9'da görülmektedir. Bu yöntem termomekanik hamur üretimine benzese de yüksek sıcaklıklarda kimyasal emprenye ve kimyasal muamele için gerekli olan ek yöntemleri de kapsar (Kurra vd., 1985).

Yöntemde hammadde olarak kullanılan yongalar fabrika sahasında üretilir veya satın alınırlar. Daha sonraki aşamalarda ise kabuk soyma, yongalama ve yongaları eleme için ek donanımlar gereklidir. Etkili bir kimyasal işlem uygulaması özellikle CTMP yöntemlerinde önemlidir (Kurra vd., 1985).

Kimyasal mekanik yöntemin alternatif yöntemlerine bağlı olarak (CMP, CTMP) ön ısıtma aşamasında gerekli olan donanımın dizaynı önemli derecede değişebilmektedir. CTMP yönteminde, ön muamele aşamasındaki liflerin tutunma süresi kısadır. CMP hamur üretiminde daha uzun tutunma zamanı ve daha yüksek sıcaklıklar uygulanır. Bu sebeple tepkimeye giren maddeler de düşünülerek küçük pişirme kazanları kullanılır. Kimyasal mekanik yöntemin modifikasyonlarına bağlı olarak reaktörün veya pişirme kazanının dizaynı değişebilir (Kurra vd., 1985).

Kimyasal mekanik hamur üretimindeki liflendirme işlemi 1 veya 2 kademeli liflendirmeye dayanmaktadır. Yüksek serbestlik değerlerinde hamur üretmek için 1 kademeli liflendirme işlemi yeterli olabilir. Ancak daha düşük serbestlik değerlerinde hamur üretmek için 2 kademeli liflendirme işlemi gereklidir. CMP

yöntemi yüksek dozda kimyasal kullanır ve harcanan kimyasalın geri kazanımı için iki liflendirme işlemi arasında bir yıkama işlemi mümkündür (Kurra vd., 1985).

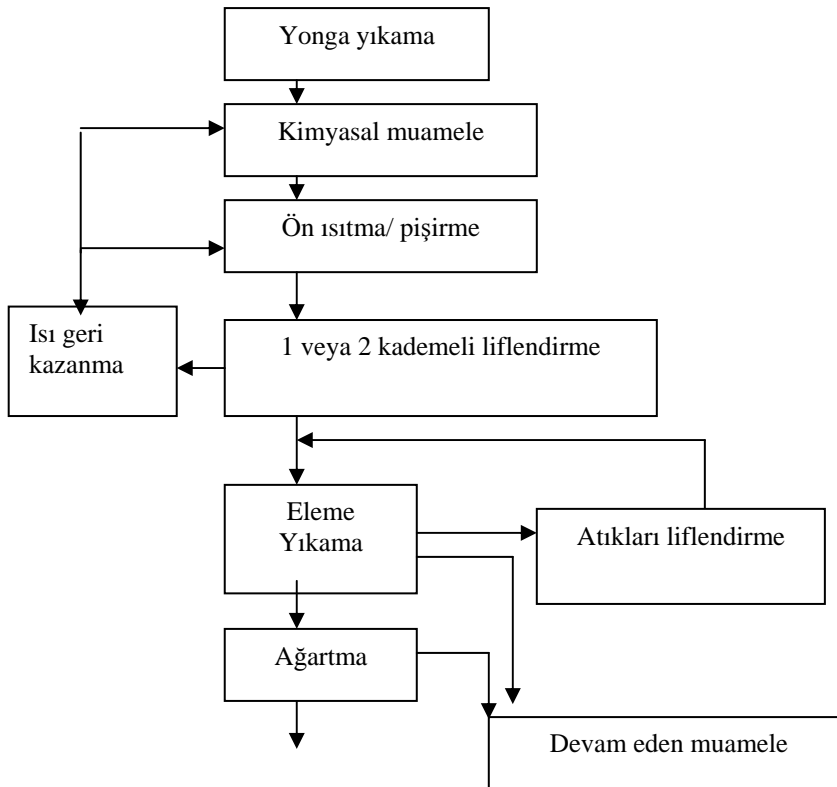
Kimyasal mekanik hamurların eleme işlemi aslında termomekanik hamurlardan farklı değildir. Yine de kimyasal mekanik hamurların kıymık içeriği daha düşük olduğundan eleme işlemi tamamen benzer değildir (Kurra vd., 1985).

Eleme işleminden sonra hamur yıkanır-diskli filtreler, vidalı veya döner presler ile iki veya üç aşamada. Yıkama işleminin verimliliği daha sonra gerekli olan işlemlere bağlı olarak değişir. Eğer hamur ağartılacaksa, ön işlem kimyasallarını minimize etmek için etkili bir yıkama işlemi gerekecektir (Kurra vd., 1985).

7.2. Kimyasal ön işlem

Etkili bir emprenye işlemi özellikle CTMP yönteminde olmak üzere kimyasal mekanik yöntemlerde önemlidir. Çünkü ön işlem buhar fazında gerçekleşir ve bu kısa işlem süresi kimyasalların yonga içine difüzyonuna daha fazla izin vermez.

Ortalama sülfonat içeriği artsa dahi tamamlanmamış emprenye işlemi kıymık miktarının artmasıyla sonuçlanabilir (Ferritus vd., 1985).



Şekil 9. Kimyasal Mekanik Hamur üretiminin genel diyagramı (Kurra vd., 1985).

KİMYASAL TERMOMEKANİK HAMUR YÖNTEMİ

Yongaların emprenyesi için farklı metotlar kullanılabilir (Gullichsen vd., 1999):

- Yongaların üzerine kimyasalların püskürtülmesi
- Önce yongaları buharlama ve sonra onları soğuk sülfite çözeltisine daldırma
- Yongalara mekanik olarak basınç uygulama ve ardından sülfite çözeltisiyle emprenye etme
- Kimyasalların rafine eklenmesi.

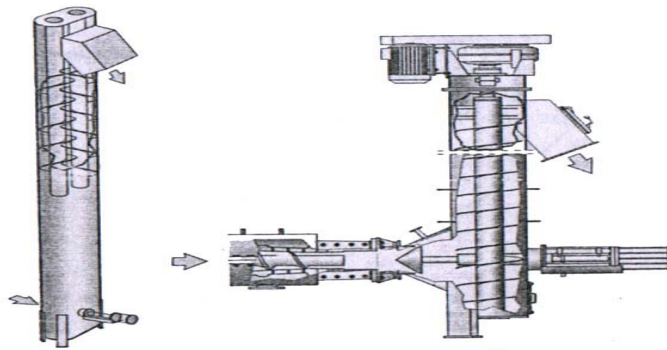
İlk üç yöntemde verimin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Basınç uygulamasında odun en yüksek kimyasal maddeyi bünyesine almaktadır (Gullichsen vd., 1999). Bu yöntemde yongalarda bulunan bir miktar su sülfite çözeltisiyle yer değiştirir. Bir diğer avantajı da yonga rutubetindeki farklılıkların dengelenmesidir.

Farklı donanımlar basınç/ısı ile genişleme tekniklerine bağlı olup pazarda mevcuttur. Şekil 10'da bir örneği gösterilmektedir. Uygulanan kimyasalların tipi ve miktarı odun türüne (yumuşak ağaç/sert ağaç) ve yöntemin çeşidine (CTMP/CMP) bağlı olarak değişir. Yumuşak ağaç CTMP yönteminde, gerekli koşullar oldukça standardize olmuştur ve aşağıdaki gibi belirtilebilir (Gullichsen vd., 1999).

- pH 9–10
- Sıcaklık 120 °C -140 °C
- Kimyasal maddenin tutunma süresi 2–15 dakika.

CMP yönteminde uygulanan koşullar CTMP yöntemine göre daha ağırdır. Çizelge 1'de uygulamalarda gerekli olan koşullar şu şekilde gösterilmektedir.

Farklı pH seviyeleri uygulanır. Buna bağlı olarak da bazı yöntemler asidik koşullarda işler. CMP yöntemlerinde reaksiyon sıcaklığı CTMP yöntemlerine göre daha yüksektir. Ön işlem süresi ise daha uzundur (Gullichsen vd., 1999).



Şekil 10. Prex emprenye ünitesi. (Sunds Defibratör).

Sert ağaçların kimyasal ve morfolojik kompozisyonu, yumuşak ağaçlara göre çok daha fazla farklılık gösterir. Kavak gibi sert ağaçlardan sadece birkaçı mekanik hamur üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Okalipüt, gmelina ve huş gibi birçok tür ise çeşitli kimyasal işlemler gerektirir. Yöntemler alkali ya da sülfite bazlı olmasına rağmen kimyasallar sadece birkaç tür için başarıyla kullanılabilir. Çizelge 2’de sert ağaçlardan CMP ve CTMP hamurları için önerilen ön işlem koşulları gösterilmektedir (Gullichsen vd., 1999).

7.3. Liflendirme (refining)

Kimyasal mekanik yöntemin en önemli özelliği Şekil 1’de ana hatlarıyla gösterildiği gibi mekanik liflendirme aşamasında odun maddesi özelliklerinin değiştirilmesidir. Kimyasal ön işlemin şiddeti de yumuşama için gerekli sıcaklığı ayrıca etkilemektedir. % 1’in üzerinde sülfonat içeren kuvvetli işlemler yumuşama sıcaklığını 100 °C’nin altına düşürebilmektedir. Bunun anlamı basınçlı olanlar yerine atmosferik rafinörlerin (atmosfer basınçlı liflendiricilerin) kullanılabileceğidir (Gullichsen vd., 1999).

Liflendirme aşamasında en önemli değişken spesifik enerji tüketimidir (SEC=Spesific Energy Consumption). Hamurun serbestlik derecesi ve spesifik enerji tüketimi birbiriyle ilişkilidir. Fakat kimyasal ön işlem spesifik enerji tüketiminin bir fonksiyonu olarak serbestlik değerinin geliştirilmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Yumuşak odun hamur üretiminde bir kural olarak % 85 verimin altında işleyen kimyasal ön işlemler daha kati serbestlik değerlerine ulaşmak için liflendirmede gerekli olan enerji tüketimini artırır (Şekil 11).

Çizelge 1. Yumuşak odun CMP yöntemlerinde önerilen reaksiyon koşulları (Gullichsen vd., 1999).

Yöntem	CMP	CMP	SCMP	BCMP	UHY
Sodyum sülfite/bisülfite, %	12–20	10–15	13–16	10,5–15	6
pH		7–10	7,5–9,5	5,9	4,5
Reaksiyon sıcaklığı, °C	140–175	140–160	150–160	168	147
Reaksiyon süresi, dakika	10–60	30–60	30–45	50–60	240

Çizelge 2. Sert ağaçlardan CMP ve CTMP yöntemleriyle hamur eldesinde tavsiye edilen ön işlem koşulları (Gullichsen vd., 1999).

Yöntem	CTMP	CMP
Kimyasal doz, %	%0.4 Na ₂ SO ₃ +% 1–7 NaOH	% 10–15 Na ₂ SO ₃
pH	12–13	9–10
Reaksiyon sıcaklığı, °C	60–120	130–160
Reaksiyon süresi, dakika	0–30	10–60

Bunun aksine, liflendirme kademeleri arasında uygulanan güçlü bir kimyasal işlem ikincil liflendirme kademesinde enerji tüketimini düşürebilir. Normalde, sert odun hamurlarının kimyasal ön işlemi enerji tüketimini düşürmektedir (Şekil 12).

Daha uygun hamur kalitesine ulaşmak için uygulanan mekanik liflendirme aşamasındaki enerji tüketimi hamurun serbestlik derecesi tarafından kontrol edilmektedir. Arzu edilen serbestlik değerine ulaşmak için liflendirmede gerekli olan enerji tüketimine bağlı olarak 1 veya 2 kademeli sistemler kullanılabilir (Gullichsen vd., 1999).

8. LİF ve HAMUR ÖZELLİKLERİ

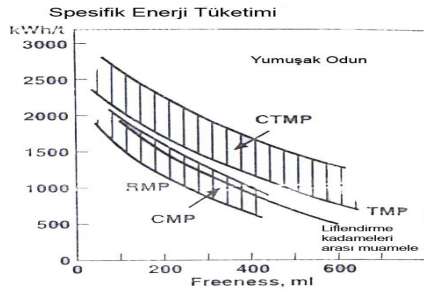
8.1. Lif özellikleri

Kimyasal ön işlem hem liflerin büyüklük dağılımını hem de bireysel liflerin spesifik özelliklerini değiştirme yoluyla hamur özelliklerini modifiye etmektedir (Gullichsen vd., 1999).

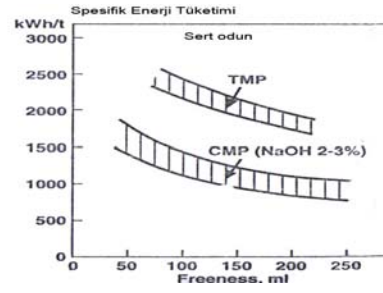
Odun ve liflerin gösterdiği tepkiye bağlı olarak kimyasal ön işlem liflendiricide hamur geometrisini etkilemektedir. Buna bağlı olarak mekanik hamur üretimiyle karşılaştırıldığında (Gullichsen vd., 1999):

- Kıymık miktarı düşer
- Uzun lif miktarı artar
- Çok kısa lif (lifçik-fines) miktarı düşer.

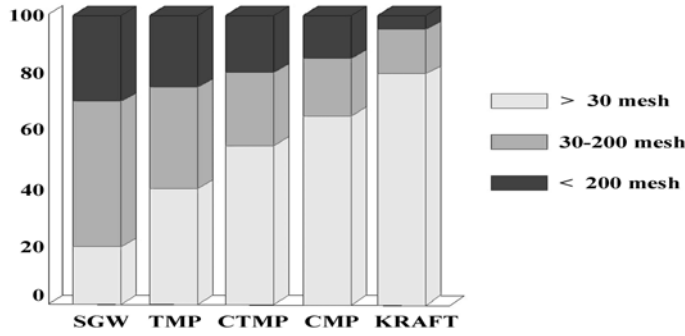
Kimyasal mekanik hamurların lif büyüklük dağılımı mekanik ve kimyasal hamurlar arasındadır (Şekil 13). Çizelge 3'te görüldüğü gibi, farklı serbestlik değerlerine doğru liflendirilen hamurlar arasında lif büyüklük dağılımı farklılık göstermektedir. Artan uzun lif oranı ve azalan kısa lif oranı, kimyasal mekanik hamurların ortalama lif uzunluğunu artırmaktadır. Çizelge 4'te görüleceği üzere; yüksek serbestlik değerindeki CTMP hamurları kraft hamurlarına yakın ortalama lif uzunluğuna sahip olabilmektedir (Gullichsen vd., 1999).



Şekil 11. Farklı yumuşak ağaçlarda yüksek verimli hamur üretim yöntemlerinin spesifik enerji tüketimleri (Gullichsen vd., 1999).



Şekil 12. Sert ağaçlardan TMP ve CMP yöntemleriyle hamur üretiminde spesifik enerji tüketimi (Gullichsen vd., 1999).



Şekil 13. Farklı hamur çeşitlerinin lif büyüklük dağılımı (BauerMcNett) (Gullichsen vd., 1999).

Çizelge 3. Farlı yumuşak odun CTMP hamurlarının lif büyüklük dağılım örnekleri (Akerlund vd., 1984).

	Yumuşak kağıt sınıf	Karton ve tuvalet kağıdı sınıfı	Gazete kağıdı sınıfı	Hafif ağırlıkta kaplanmış kağıt sınıfı (LWC- Light weight coated)
Serbestlik değeri, ml	650–700	250–500	80–100	40–50
Kıymık içeriği, %	1,5	0,2	0,1	0,05
BauerMcNett				
>30 mesh, %	65	60	45	30
<200 mesh, %	10	15	25	30

Çizelge 4. Aynı çeşit hammaddeden üretilen farklı yumuşak odun hamurlarının ortalama lif uzunlukları (Gullichsen vd., 1999).

Hamur üretim yöntemi	Ortalama lif uzunluğu
TMP, serbestlik derecesi 100 ml	1,3–1,7
CTMP, serbestlik derecesi 100 ml	1,3–1,8
CTMP, serbestlik derecesi 200 ml	1,4–1,9
CTMP, serbestlik derecesi 300 ml	1,5–2,0
Yumuşak odun kraft hamuru, dövülmemiş	2,2–2,4

Kimyasal ön işlemler liflerin yüzey özelliklerini değiştirme yoluyla veya hücre çeperindeki lignini sülfonlama gibi farklı mekanizmalar yoluyla bireysel liflerin spesifik özelliklerini etkileyebilmektedir. Böylece liflerin esnekliği artırılabilir. Her iki mekanizmada hamur özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Liflerin yüzey alan özelliklerinin değişimini kapsayan mekanizmalar ise (Gullichsen vd., 1999):

- Liflerin ayrılma (kopma) şekli lif partikülünün yüzeyini meydana getiren lif çeper tabakasını etkileyebilmektedir.
- Lif yüzeyindeki ligninin sülfonlanmasıyla su alma özelliğinin ve bağ kabiliyetinin artırılması ve elastikiyetinin sağlanması.

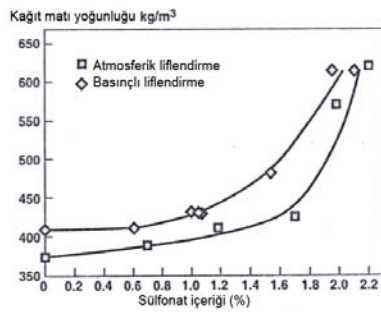
8.2 Hamur özellikleri

Kimyasal ön işlem sonucunda lif özelliklerinde meydana gelen değişimler kağıt safihasının özelliklerini de etkilemektedir. Kimyasal mekanik hamurlar ile termomekanik hamurlar karşılaştırıldıklarında kimyasal ön işlem ile serbestlik değeri-spesifik enerji tüketimi (SEC) arasındaki ilişki göz önünde tutulmalıdır (Gullichsen vd., 1999).

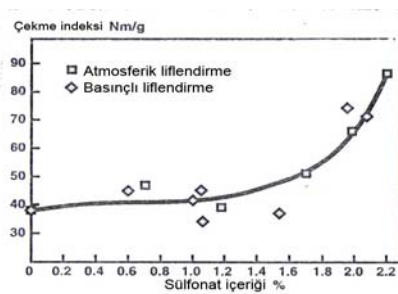
% 1'in altında sülfonat içeren ön işlem, kağıt safihasının yoğunluğunu önemli derecede etkilemez (Şekil 14).

Liflendirmede uygulanan değişik enerji miktarlarına bağlı olarak % 1'in altında sülfonat içeren sülfite muamelesi çekme direncini önemli derecede etkilememektedir (Şekil 15). Bu arada lif esnekliğinin artmasındaki sebep ise kısa lif miktarının düşmesi olarak görülebilmektedir (Akerlund vd., 1984).

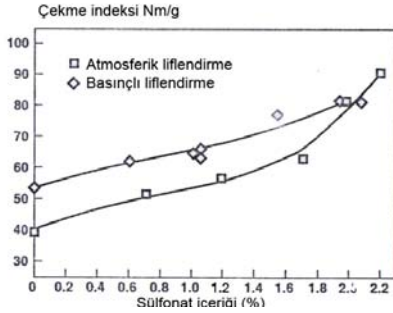
Bunun yanında yüksek serbestlik değerindeki CTMP hamurları TMP hamurlarından, ister istemez daha düşük çekme direncine sahip olacaklardır. Sürekli değişen serbestlik değerlerinde yapılan karşılaştırmalarda %1'in altındaki sülfonat seviyelerinde CMP/CTMP hamurlarının özellikleri mekanik hamurlara nazaran artış gösterir (Şekil 16–19).



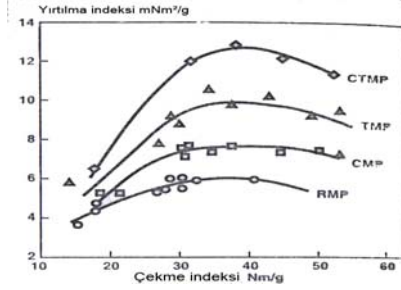
Şekil 14. Sülfonat içeriğinin bir fonksiyonu olarak 100 ml serbestlik değerindeki Picea mariana (MİLL)'den üretilen kimyasal mekanik hamurların yoğunluğu (Akerlund vd., 1984).



Şekil 15. Sülfonat içeriğinin bir fonksiyonu olarak 1.94 MWh/metric ton'da liflendirilen Picea mariana (MİLL)'den üretilen kimyasal mekanik hamurun çekme indeksi (Akerlund vd., 1984).



Şekil 16. Sulfonat içeriğinin bir fonksiyonu olarak 100 ml serbestlik değerinde Picea mariana (MİLL)'den üretilen kimyasal mekanik hamurun çekme indeksi (Akerlund vd., 1984) .



Şekil 17. Farklı yüksek verimli hamur çeşitleri için yırtılma indeksi (Gullichsen vd., 1999).

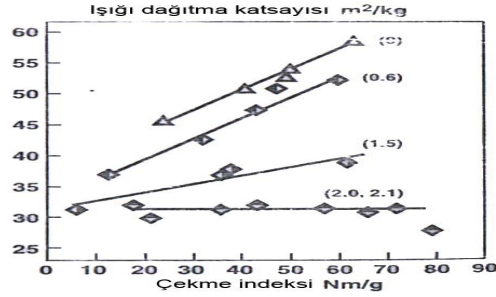
TMP yöntemlerinde olduğu gibi basınçlı liflendiriciler yaklaşık % 1 sulfonat içeriğindeki sulfonlamadan daha iyi bir şekilde yırtılma direncini maksimuma çıkarır (Şekil 17).

Nispeten düşük sulfonat içeriği ile kimyasal mekanik hamurların ışığı dağıtma katsayısı mekanik hamurlar gibi hareket etmektedir. Artan spesifik enerji ışığı dağıtma katsayısını ve çekme direncini artırır (Şekil 18). Şekil 19 ve şekil 20'de Norveç Ladini (Picea Abies) 'den üretilen CTMP hamurlarının direnç özellikleri taş mekanik hamur ve termomekanik hamur ile karşılaştırılmalı olarak verilmiştir (Akerlund vd., 1984). CTMP hamurlarının parlaklığı odun hammaddesine bağlıdır. Sülfite ile muamele ılımlı bir ağartma etkisine sahiptir. Bu yüzden ağartılmamış CTMP hamurları termomekanik hamurlardan birkaç kat daha parlaktır (Gullichsen vd., 1999). Yumuşak odun CMP hamurları için diğer özelliklerin benzer olabileceği düşünülebilir. Fakat bu özellikler bir dereceye kadar yöntem koşullarına bağlı olarak değişebilir (Akerlund vd., 1984):

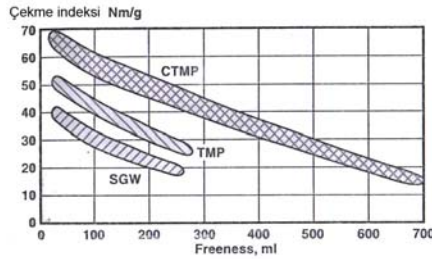
- Verim: % 80–90
- Serbestlik değeri (CSF): 300–400 ml
- Çekme indisi: 50–60 Nm/g
- Yırtılma indisi: 8–12 mNm²/g
- Işığı dağıtma katsayısı: 30–40 m²/kg

CMP hamurlarının direnç özellikleri CTMP hamurlarından biraz daha yüksektir; fakat ışığı dağıtma katsayısı daha düşüktür. Düşük ışığı dağıtma katsayısı hamurun parlaklığını düşürür. Örneğin ışığı dağıtma katsayısının 70 m²/kg dan 35 m²/kg'a düşmesi hamurun parlaklığını % 10'dan daha fazla düşürebilmektedir (Akerlund vd., 1984). Sert odun kimyasal mekanik hamurların kağıt yapım özellikleri odun türüne ve yöntem koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Alkali miktarı direnç

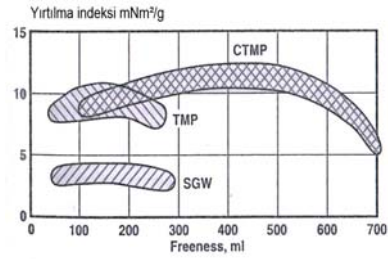
KİMYASAL TERMOMEKANİK HAMUR YÖNTEMİ



Şekil 18. Lifiendirmede farklı sülfonat içeriğinde muamele edilmiş hamurların ışığı dağıtma katsayılarının ve çekme indekslerinin gösterimi(Akerlund vd., 1984).



Şekil 19. Farklı hamurların çekme indeksi (Gullichsen vd., 1999).



Şekil 20. Farklı hamurların yırtılma indeksi (Gullichsen vd., 1999).

özellikleri üzerinde ve ışığı dağıtma katsayısı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Direnç özellikleri yönüyle de yumuşak odun kimyasal mekanik hamurlarından daha düşük seviyededirler. Bu yönleriyle taş mekanik hamurlar ile aynı seviyede tutulurlar (Akerlund vd., 1984).

9. SONUÇ

Kullanılan kimyasal maddeler ve uygulanan işlemlerin hamur özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin bulunduğu gerçektir. Kimyasal işleme yumuşatılmış odun yongalarının rafinörde liflendirilmesiyle verimin arttığı ve direnç özellikleri TMP' ye yakın hamurlar üretildiği görülmüştür.

Mekanik hamur üretimiyle karşılaştırıldığında kıymık miktarının düştüğü, uzun lif miktarının arttığı ve çok kısa lif miktarının da azaldığı görülmüştür.

CTMP'nin diğer mekanik hamurlardan daha üstün fiziksel niteliklere sahip olması onun daha farklı kullanım alanlarında değerlendirilmesine neden olmuştur. Özellikle baskı kağıdı üretiminde tercih edilen bir üretim yöntemidir. Tüm bu özelliklerinin yanı sıra kimyasal hamurlara benzer özellikler taşıdığı da bir gerçektir.

KAYNAKLAR

- Akerlund, G. and Jackson, M., 1984. Manufacture and end-use application of CTMP and CMP from softwoods and hardwoods, EUCEPA Chemical Processes in Pulp and Paper Technology Proceedings, EUCEPA, Torremolinos, p. 171.
- Akerlund, G. and Jackson, M., 1984. CTMP-The pulp of the future, SPCI World Pulp and Paper Week Proceedings, SPCI, Stockholm, p. 42.
- Engstrand, P., Hammar, L. A., Htun, M., 1985. The kinetics of sulfonation reactions on Norwegian spruce, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes, CPPA, Montreal, p. 275.
- Eroğlu, H., 1990. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Orman Fak., Fakülte Yayın No: 6, Trabzon, 623.
- Ferritius, O. and Moldenius, S., 1985. The effect of impregnation method on CTMP properties, International Mechanical Pulping Conference Proceedings, SPCI, Stockholm, p. 91.
- Giertz, H. W., 1977. Basic wood raw material properties and their significance in mechanical pulping, International Mechanical Pulping Conference Proceedings, The Finnish Paper Engineers Association, Helsinki, p. 1:1.
- Gullichsen, J., Paulapuro, H., Sundholm, J., 1999. Mechanical Pulping, Book 5, Papermaking Science and Technology, Published by Fabet OyPublished in Cooperation with the Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, Finland.
- Kırcı, H., 2003. Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları (Geliştirilmiş 2. Baskı), K.T.Ü. Orman Fak., Yayın No: 72, Trabzon, 291.
- Kurra, S., Lindholm, C. -A., Virkola, N., 1985. Effect of uneven impregnation in chemimechanical pulping, International Mechanical Pulping Conference Proceedings, SPCI, Stockholm, p. 80.
- Vikström, B. And Hammar, L., 1981. Softening of spruce wood during sulfite pulping and its relevance for the character of high yield pulps, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes, SPCI, Stockholm, p. V.: 112.